

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-280639

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl. F03G 7/00

H02N 11/00

// C08F 8/30

C08L101/00

(21)Application number : 10-084495 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
KAGAKU GIJUTSU SENRYAKU SUIISHIN KIKO

(22)Date of filing : 30.03.1998 (72)Inventor : OGURO KEISUKE
AZUMI KINSHI
OKADA TATSUHIRO
ONISHI KAZUO
SEWA SHINGO

(54) HIGH POLYMER ELECTROLYTE AMMONIUM DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To create high polymer actuator which does not have air pockets and has good response, by immersing ion-exchange resin formed parts with metal electrodes provided on the surface into alkyl ammonium ionic solution, and by creating potential difference between metal electrodes, to bend and deform plastic parts.

SOLUTION: A high polymer electrolyte ammonium derivative 1 presented as a compact, lightweight, and flexible actuator for use in fields such as medical devices and industrial robots, is provided with a long and thin short flat ion- exchange resin formed part 2, and electrodes 3a and 3b mutually insulated from each other on the surface of the resin formed part 2. Then the resin formed part 2 is immersed in alkyl ammonium ionic solution, and by using potential difference between electrodes 3a, 3b, the resin formed part 2 becomes bent or deformed. One end of a pair of lead wires 4a, 4b is connected to electrodes 3a, 3b, respectively, and each lead wire 4a, 4b is connected to a power source 5.

* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not
reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

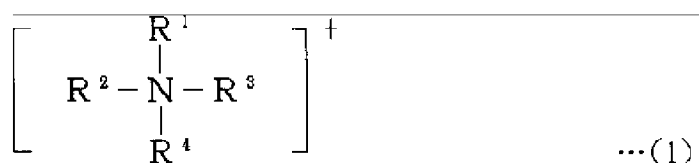
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In [have ion-exchange resin mold goods and a metal electrode mutually formed in the surface of these ion-exchange resin mold goods by an insulating state, and] a moisture state of an alkyl ammonium ion water content solution said ion-exchange resin mold goods, A high polymer electrolyte ammonium derivative which functions as an actuator by making ion-exchange resin mold goods produce a curve and modification, applying potential difference between said metal electrodes.

[Claim 2]The high polymer electrolyte ammonium derivative according to claim 1, wherein said alkyl ammonium ion is the alkyl ammonium ion which contains at least ion expressed with a following general formula (1).

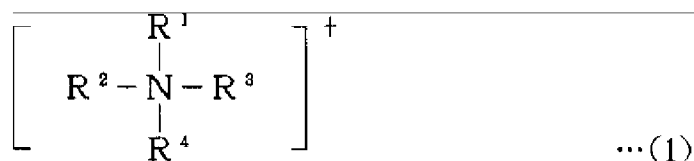
[Formula 1]



(Among a formula, R¹ - R⁴ may be mutually the same, or may differ from each other, and) It is a hydrogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content hydrocarbon group, or a nitrogen content hydrocarbon group, and at least one of R¹ - the R⁴ is bases other than a hydrogen atom, and two or more in R¹ - R⁴ may connect it, and it may form a ring.

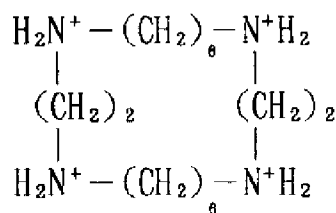
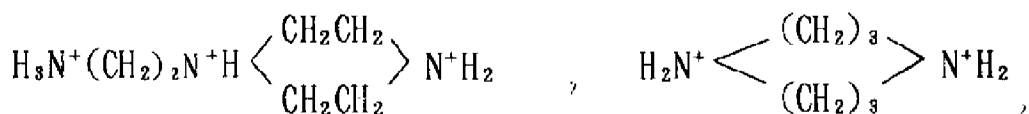
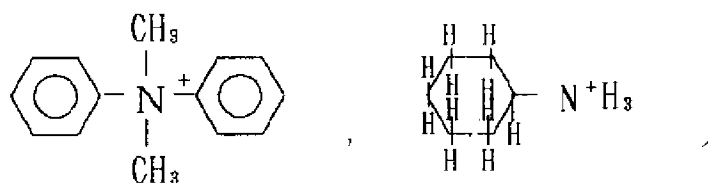
[Claim 3]The high polymer electrolyte ammonium derivative according to claim 1, wherein said alkyl ammonium ion is ion expressed with a following general formula (1).

[Formula 2]



(Among a formula, R¹ - R⁴ may be mutually the same, or may differ from each other, and) It is a hydrogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content hydrocarbon group, or a nitrogen content hydrocarbon group, and at least one of R¹ - the R⁴ is bases other than a hydrogen atom, and two or more in R¹ - R⁴ may connect it, and it may form a ring.

[Claim 4] Ion expressed with said general formula (1) $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3$,
 $2(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{H}_2$, $2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$, $3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^+\text{H}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{H}$, $3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N}^+\text{H}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, $4(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+$,
 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{HCH}_3$, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$,
 $\text{HC}^+\text{CCH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{OH}$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3)_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ -- or [Formula 3]



The high polymer electrolyte ammonium derivative according to any one of claims 1 to 3 which comes out and is characterized by a certain thing.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

.....

DETAILED DESCRIPTION

.....

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, it is related with a high polymer electrolyte ammonium derivative, and ion-exchange resin mold goods are curved and changed more into details. Therefore, it is related with the high polymer electrolyte ammonium derivative which functions as an actuator.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the field of medical equipment, an industrial robot, a micromachine, etc., etc., it is small, and is lightweight, and the necessity for the actuator which is rich in pliability is increasing.

[0003]Thus, since friction and viscous force would become more dominant than an inertia force if an actuator is miniaturized, the mechanism in which energy is changed into movement using an inertia force like a motor or an engine was difficult to use as power of a micro actuator. For this reason, as a working principle of a micro actuator, an electrostatic attraction type, a piezo-electricity type, an ultrasonic system, a shape memory alloy type, a polymers elastic type, etc. are proposed.

[0004]The electrostatic attraction type actuator operates by drawing a board, a stick, etc. used as an electrode to a counter electrode, and what applies about [100V] voltage between the counter electrodes left tens of micrometers, for example, and sags an electrode is known. The piezoelectric type actuator operates by applying the voltage of severalV to the piezoelectric element of ceramics, such as barium titanate, and making an element expand and contract, and what can control displacement of nm unit is known. The ultrasonic system actuator operates by combining the supersonic vibration and frictional force which were generated in the piezoelectric element etc., and producing a blank. As for a shape memory alloy type actuator, the shape memory alloy operates by a temperature change using shape changing with temperature a lot. The polymers elastic type actuator operates using polymers expanding and contracting by change of temperature or pH, or the concentration change of the surrounding chemical.

[0005]However, there was a problem of operation environment having restriction, respectively, a response being insufficient, structure being complicated, and pliability lacking in these micro actuators. For example, in order to have operated the polymers elastic type actuator, use was difficult for the use which needs to

exchange the solution in which polymers touch for the solution containing other salts, and needs a small and quick response for this reason.

[0006]On the other hand, as a polymer actuator which a miniaturization is easy, and a response is quick and moreover operates with small power, It consists of an electrode joined on the surface of an ion-exchange membrane and this ion-exchange membrane, The polymer actuator which can function as an actuator is proposed by making an ion-exchange membrane produce a curve and modification, applying potential difference to an ion-exchange membrane in the moisture state of an ion-exchange membrane (refer to JP,4-275078,A).

[0007]This polymer actuator consists of a metal electrode mutually joined to ion exchange resin membrane and its surface by the insulating state, and is characterized by making ion-exchange resin mold goods produce a curve and modification by applying potential difference between metal electrodes in the moisture state of this ion exchange resin membrane.

[0008]In such a polymer actuator, the electrode is formed in the ion-exchange resin mold-goods surface by methods, such as chemical plating, electroplating, vacuum deposition, sputtering, spreading, sticking by pressure, and welding.

[0009]For example, a plating catalyst is supported, after etching the

ion-exchange membrane surface, by being immersed in a plating bath, it plates with chemical plating on the ion-exchange membrane surface, and the electrode is formed by it.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, it was not able to be said that the above polymer actuators had the enough amount of displacement. For example, by the thing using Na^+ and H^+ as a counter ion like the polymer actuator indicated to JP,4-275078,A. In order to enlarge the amount of displacement and to improve a response, when inter-electrode impressed electromotive force was increased, it was easy to electrolyze the water inside ion-exchange resin mold goods, and there was also a problem of being easy to generate air bubbles by this. For this reason, it is possible to generate the still bigger amount of displacement, it was hard to generate air bubbles at the time of use, and, moreover, an appearance of the polymer actuator with a good response was desired.

[0011]Tend to solve the problem accompanying the above conventional technologies, generating of the air bubbles by the electrolysis of water does not take place easily at the time of voltage impressing, the amount of displacement

and displacement force are large, and the response of this invention is quick and is flexible, And structure is easy and the miniaturization aims at providing an easy polymer actuator.

[0012]

[Means for Solving the Problem]A high polymer electrolyte ammonium derivative which this invention is invented at in order to attain a technical problem and the purpose in conventional technology which was mentioned above, and is built over this invention, In [have ion-exchange resin mold goods and a metal electrode mutually formed in the surface of these ion-exchange resin mold goods by an insulating state, and] a moisture state of an alkyl ammonium ion water content solution said ion-exchange resin mold goods, It functions as an actuator by making ion-exchange resin mold goods produce a curve and modification, applying potential difference between said metal electrodes.

[0013]Thus, even if a counter ion by which normal use is carried out by exchanging a counter ion of ion-exchange resin mold goods for specific alkyl ammonium ion impresses high tension compared with ion-exchange resin of Na^+ or H^+ , generating of air bubbles becomes difficult to take place. In such a high polymer electrolyte ammonium derivative, it is usually followed on ion, a water

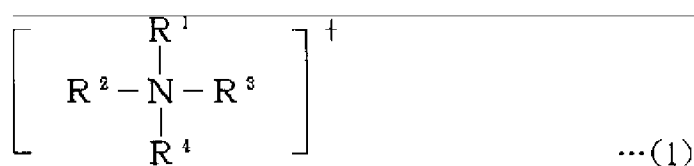
molecule moves to an electrode, and water content increases in electrode vicinity by the side of movement, when mold goods swell, it is extended, and on the other hand, water content falls and contracts in electrode vicinity of the movement side and an opposite hand. For this reason, if a counter ion is exchanged for the above alkyl ammonium ion, a difference of inter-electrode water content will become still larger, and buckling of displacement, i.e., the amount, will become large.

[0014]It is preferred that alkyl ammonium ion expressed with a following general formula (1) is included as such alkyl ammonium ion, and if such ion is included, a difference of inter-electrode water content can be enlarged further, and buckling of displacement, i.e., the amount, can be enlarged more.

[0015]

[Formula

4]



[0016](Among a formula, $R^1 - R^4$ may be mutually the same, or may differ from each other, and) It is a hydrogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content

hydrocarbon group, or a nitrogen content hydrocarbon group, and at least one of

R¹ - the R⁴ is bases other than a hydrogen atom, and two or more in R¹ - R⁴ may

connect it, and it may form a ring.

In a high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention. It is

preferred that alkyl ammonium ion is the ion itself expressed with the

above-mentioned general formula (1), Especially CH₃N⁺H₃, C₂H₅N⁺H₃, (CH₃)

₂N⁺H₂, ₂(C₂H₅) N⁺H₂, (C₄H₉) ₂N⁺H₂, ₂(C₅H₁₁) N⁺H₂, (CH₃) ₃N⁺H, ₃(C₂H₅) N⁺H,

(C₄H₉) ₃N⁺H, ₃(C₅H₁₁) N⁺H, (CH₃) ₄N⁺, ₄(C₂H₅) N⁺, (C₃H₇) ₄N⁺, ₄(C₄H₉) N⁺, and

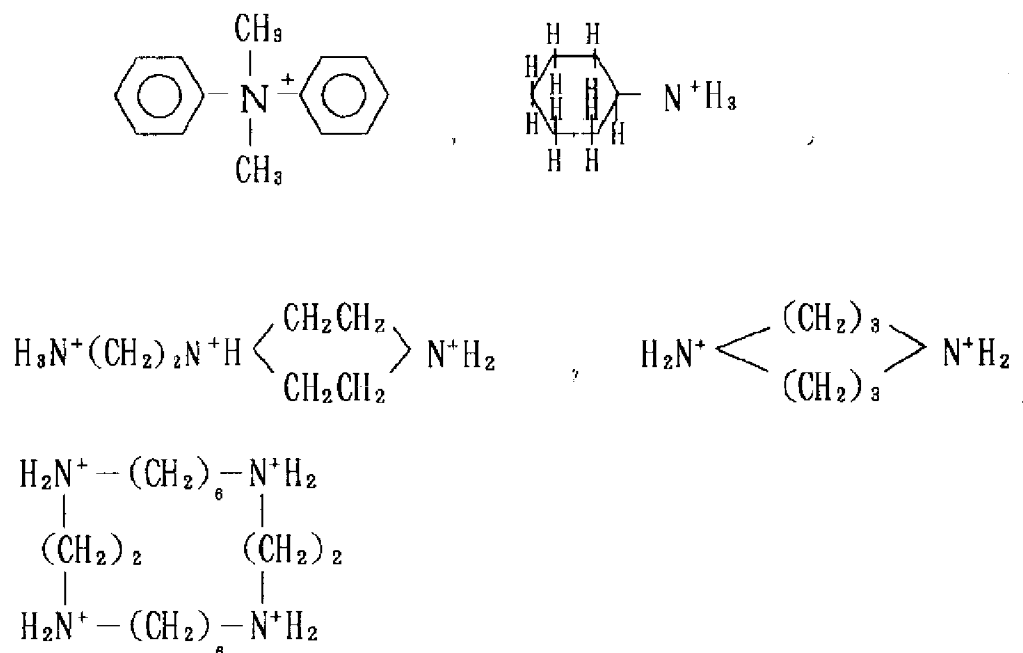
H₃N⁺(CH₂) ₄N⁺H₃, H₂C=CHCH₂N⁺HCH₃, H₃N⁺(CH₂) ₄N⁺H₂(CH₂) ₄N⁺H₃,

HC^{**}CCH₂N⁺H₂ and CH₃CH(OH) CH₂N⁺H₃, H₃N⁺(CH₂) ₅ OH, H₃N⁺CH(CH₂ OH)

₂, (HOCH₂) ₂C(CH₂N⁺H₃) ₂ and C₂H₅OCH₂CH₂N⁺H₃ -- or [0017]

[Formula

5]



[0018]** -- it is desirable. They are ${}_3(\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+\text{H}$, ${}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}) \text{N}^+\text{H}$, ${}_4(\text{C}_3\text{H}_7) \text{N}^+$, and ${}_4(\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+$ more preferably. Structure is easy, a miniaturization is easy and the water inside mold goods is able to control the air bubbles by electrolysis, even if it moreover impresses high tension, and the high polymer electrolyte ammonium derivative of such this invention can have [high polymer electrolyte ammonium derivative] a quick response, and can generate the big amount of displacement.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an embodiment of the invention is described in detail based on a drawing. Drawing 1 and drawing 2 are the outline sectional views showing the optimal example of the high polymer electrolyte

ammonium derivative concerning this invention. In this example, the high polymer electrolyte ammonium derivative (polymer actuator) 1 is provided with the following.

Long and slender rectangle plate-like ion-exchange resin mold goods 2.

The electrodes 3a and 3b mutually formed in the surface of these ion-exchange resin mold goods 2 by the insulating state.

And in the moisture state of the ion-exchange resin mold goods 2, ion-exchange resin mold goods are curved and changed by applying potential difference to inter-electrode [said].

[0020]While the end of the leads 4a and 4b of a couple is electrically connected to these electrodes 3a and 3b, respectively, each of these leads 4a and 4b are connected to the power supply 5.

[0021]in addition -- as the ion-exchange resin mold goods 2, it is what is limited to the above-mentioned rectangle plate-like -- coming out -- it may not be and may be the shape of a film, what cylindrical and cylindrical, etc. As ion-exchange resin which constitutes such ion-exchange resin mold goods 2, cation exchange resin and both ion-exchange resin are mentioned. Among these, since cation exchange resin can enlarge the amount of displacement of a high polymer

electrolyte ammonium derivative, it is used suitably.

[0022]The cation exchange resin in which that by which functional groups, such as a sulfonic group and a carboxyl group, were introduced into polyethylene, polystyrene, a fluoro-resin, etc. was mentioned as such cation exchange resin, and functional groups, such as a sulfonic group and a carboxyl group, were especially introduced into the fluoro-resin is preferred.

[0023]Such cation exchange resin has [ion exchange capacity] a preferably desirable thing of 1.4 - 2.0 meq/g 0.8 to 3.0 meq/g. That is, it is because the amount of displacement of a high polymer electrolyte ammonium derivative can be further enlarged if cation exchange resin of such ion exchange capacity is used.

[0024]Gold, platinum, palladium, rhodium, a ruthenium, etc. are mentioned as metal which constitutes the electrodes 3a and 3b. The electrode formed in the ion-exchange resin mold-goods surface, For example, the thickness of the electrode formed when the ion-exchange resin mold goods used are films-like, When thickness of the ion-exchange resin mold goods which made a_1 thickness of the metal electrode formed in the surface of ion-exchange resin mold goods like drawing 2 (a), and include a metal electrode is made into b_1 , It is desirable

0.03 to 0.40 and for a_1/b_1 to be in the range of 0.15-0.30 preferably. If it is in such a ratio, the amount of displacement can obtain the low high polymer electrolyte ammonium derivative of surface resistance greatly.

[0025]A metal electrode may be formed in both the surfaces of the outer tube section surface, the internal cylinder part surface or an outer tube section, and an internal cylinder part when the shape of ion-exchange resin mold goods is cylindrical.

[0026]When the metal electrode is formed in the outer tube section surface of ion-exchange resin mold goods like drawing 2 (b) and thickness of the tubed part of the cylindrical ion-exchange resin mold goods which made thickness of the metal electrode a_2 and include a metal electrode is made into b_2 , It is desirable 0.02 to 0.70 and for a_2/b_2 to be in the range of 0.30-0.50 preferably. If it is in such a ratio, the amount of displacement can obtain the low high polymer electrolyte ammonium derivative of surface resistance greatly.

[0027]When the metal electrode is formed in the internal cylinder part surface of ion-exchange resin mold goods like drawing 2 (c) and thickness of the tubed part of the ion-exchange resin mold goods which made thickness of the metal electrode a_3 and include a metal electrode is made into b_3 , It is desirable 0.02 to

0.70 and for a_3/b_3 to be in the range of 0.30-0.50 preferably. If it is in such a ratio, the amount of displacement can obtain the low high polymer electrolyte ammonium derivative of surface resistance greatly.

[0028]When the metal electrode is formed in both the surfaces of the internal cylinder part of ion-exchange resin mold goods, and an outer tube section like drawing 2 (d), When thickness of the tubed part of the ion-exchange resin mold goods which make b_4 thickness of the tubed part of ion-exchange resin mold goods including a metal electrode and in which the metal electrode is not formed is set to C, it is desirable 0.20 to 0.95 and for C/b_4 to be in the range of 0.45-0.70 preferably. When thickness of the metal electrode which made a_4 thickness of the metal electrode furthermore formed in the outer tube section surface, and was formed in the internal cylinder part surface is made into a_5 , a_4/a_5 is desirable in 0.05-20.0, and it being in the range of 0.50-2.00 preferably. If it is in such a ratio, the amount of displacement can obtain the low high polymer electrolyte ammonium derivative of surface resistance greatly.

[0029]The high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention is producible by immersing the ion-exchange resin mold goods in which the metal electrode was mutually formed in the surface by the insulating

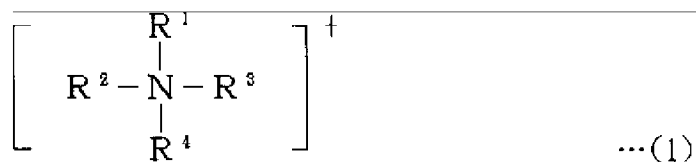
state in the solution containing alkyl ammonium ion, and exchanging a counter ion for this alkyl ammonium ion. at this time, an equivalent amount of the above alkyl ammonium salt should just be contained with the functional group of ion-exchange resin as concentration of alkyl ammonium salt -- concrete -- 0.01 - 10 mol/l -- what is necessary is just 0.1 - 1.0 mol/l preferably

[0030]What contains the alkyl ammonium ion expressed with a following general formula (1) as alkyl ammonium ion is preferred. The alkyl ammonium ion of what is the alkyl ammonium ion expressed with a following general formula (1) itself is also preferred.

[0031]

[Formula

6]



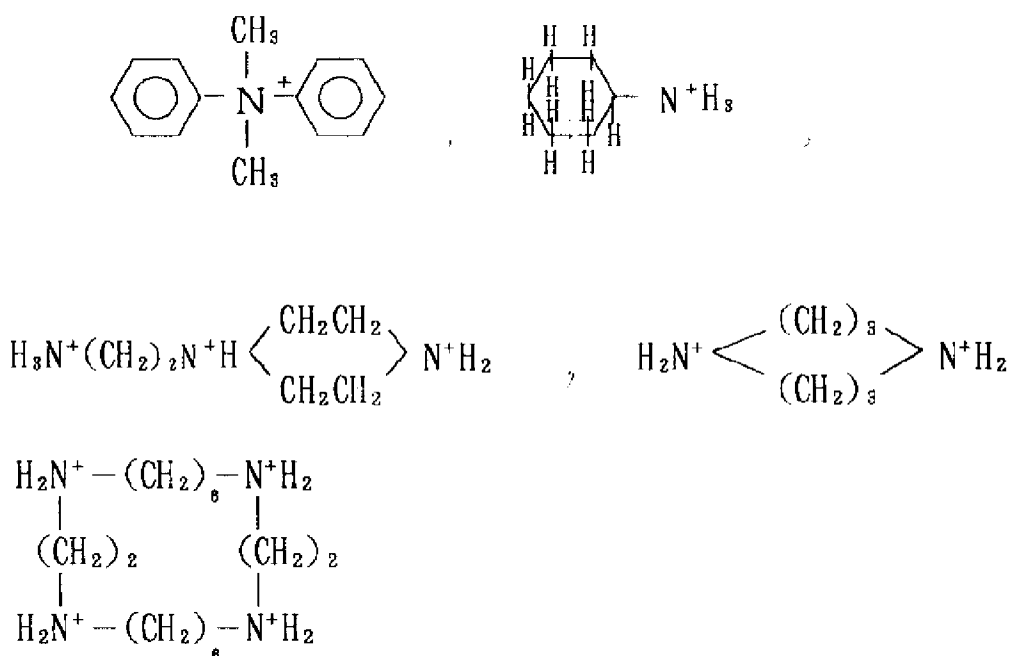
[0032](Among a formula, $R^1 - R^4$ may be mutually the same, or may differ from each other, and) It is a hydrogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content hydrocarbon group, or a nitrogen content hydrocarbon group, and at least one of $R^1 - R^4$ is bases other than a hydrogen atom, and two or more in $R^1 - R^4$ may

connect it, and it may form a ring.

As such alkyl ammonium ion, $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2$, $2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^+\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$, $3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^+\text{H}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, $4(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+$, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{HCH}_3$, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{HC}^*\text{CCH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ and $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{OH}$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3)_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ -- or [0033]

[Formula

7]



[0034]** -- it is desirable. They are $3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+\text{H}$, $3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N}^+\text{H}$, $4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^+$, and $4(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+$ more preferably. Such alkyl ammonium ion may be used alone, and two or more sorts may use it, mixing. In this invention, the chloride of such alkyl

ammonium ion, a bromide, and an iodide are usually used.

[0035]In a high polymer electrolyte ammonium derivative like this invention, since it is followed on ion and a water molecule moves to an electrode, water content becomes high, and will be swollen and extended in the electrode vicinity by the side of movement, and on the other hand, water content falls and is contracted in the electrode vicinity of the movement side and an opposite hand. Since the difference of inter-electrode water content will become still larger if what has a large ion radius is used like alkyl ammonium ion as such ion that moves, buckling of displacement, i.e., the amount, becomes large. For this reason, compared with the conventional high polymer electrolyte ammonium derivative, as for the high polymer electrolyte ammonium derivative obtained by this invention, the amount of displacement of an element becomes large. Like alkyl ammonium ion, even if high voltage is impressed compared with Na^+ and H^+ , it is hard to electrolyze the water with which it is impregnated in ion-exchange resin mold goods, and generating of air bubbles can be controlled by this. For this reason, the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention becomes possible [also impressing high voltage] compared with the conventional high polymer electrolyte ammonium derivative,

and can improve a response.

[0036]It is possible to adopt a publicly known method without restriction especially conventionally as a metal-electrode formation method to the ion-exchange resin mold-goods surface. It is desirable to form a metal electrode at the following processes especially.

(i) A process which makes a metal complex stick to said ion-exchange resin mold goods in solution (adsorption process), (ii) A process (precipitation process) which returns a metal complex which stuck to ion-exchange resin mold goods with a reducing agent, and deposits metal on said ion-exchange resin mold-goods surface, a process of washing ion-exchange resin mold goods in which (iii) metal deposited with a penetrant remover (washing process).

[0037]When forming a metal electrode at the above processes, the surface of ion-exchange resin mold goods to be used may be roughened beforehand. As roughening treatment of a membrane surface, sandblast treatment, sandpaper processing, etc. can mention, for example. The grade of surface roughening should just be a grade from which a surface layer is deleted.

[0038]By performing such roughening treatment, a touch area of the surface of ion-exchange resin mold goods and an electrode formed on it increases, and the

amount of displacement of a high polymer electrolyte ammonium derivative can be enlarged.

[0039]independent [in the following processings] to ion-exchange resin mold goods used beforehand, when forming a metal electrode in this invention -- or it may combine and give.

** Water treatment : boil ion-exchange resin mold goods in hot water.

[0040]** Chloride processing : hold ion-exchange resin mold goods in dilute hydrochloric acid about 25 volume %.

** NaOH processing : hold ion-exchange resin mold goods in about 0.1 sodium hydroxide solution.

[0041]** Alcoholic processing : ion-exchange resin mold goods are immersed into alcohol, such as methanol and ethanol.

** Autoclave processing : heat ion-exchange resin mold goods at 110-150 °C in autoclave.

[0042]As a metal complex used in order to form a metal electrode, metal complexes, such as a gold complex, a platinum complex, a palladium complex, rhodium complexes, and a ruthenium complex, can be used. A gold complex or a platinum complex is preferred, and since especially a gold complex can

enlarge the amount of displacement of a high polymer electrolyte ammonium derivative, it is [among these] desirable.

[0043] Adsorption to ion-exchange resin mold goods of these metal complexes is performed by immersing ion-exchange resin mold goods in solution containing said metal complex. Reduction of such a metal complex is performed when a metal complex immerses adsorbed ion-exchange resin mold goods into solution containing a reducing agent.

[0044] Although based also on a kind of metal complex to be used as a reducing agent, it is usable in sodium sulfite, hydrazine, potassium borohydride, etc., for example. When returning a metal complex, acid or alkali may be added if needed.

[0045] When returning ion-exchange resin mold goods made to adsorb a metal complex, by contact with a metal complex and a reducing agent, a deposit of metal arises from the surface of ion-exchange resin mold goods, continuously, a metal complex inside a film moves, is returned near the membrane surface (to direction of depositing metal), and metal deposits. That is, metal crystal growth will progress toward an inside from the surface of ion-exchange resin mold goods. Therefore, since a deposit of such metal deposits not only in the

ion-exchange resin mold-goods surface but in an inside near the surface, a touch area of ion-exchange resin mold goods and a metal electrode is large compared with the conventional chemical plating. For this reason, by repeating adsorption and a deposit of such a metal complex, a deposit of metal progresses to an inside of ion-exchange resin mold goods further, and a touch area of ion-exchange resin mold goods and a metal electrode increases further. Thereby, the electrode active spots increase in number and ion which moves to an electrode also increases.

[0046] Thus, a metal complex and a reducing agent in which ion-exchange resin mold goods in which an electrode was formed do not deposit according to a washing process are removed. It is preferred to use water, sodium hydroxide solution, sulfuric acid solution, and a hydrochloric acid aqueous solution as a penetrant remover. If these penetrant removers are used, removal of an unreacted metal complex and a reducing agent can be performed efficiently. As for concentration of sodium hydroxide solution used at this time, it is desirable for there to be 0.01-5.0 mols/l. in the range of 0.1-1 mol/l. preferably. As for concentration of sulfuric acid solution, it is desirable for there to be 0.01-6 mols/l. in the range of 0.1-6 mol/l. preferably. As for concentration of a hydrochloric acid

aqueous solution, it is still more desirable for there to be 0.01-6 mols/l. in the range of 0.1-3 mol/l. preferably.

[0047]When forming a metal electrode, an adsorption process, a precipitation process, and a washing process of a metal complex to such ion-exchange resin mold goods may be repeated, and a metal electrode may be formed in the ion-exchange resin mold-goods surface. By repeating such a process, the amount of displacement of a high polymer electrolyte ammonium derivative can be increased.

[0048]Thus, a formed inter-electrode insulation can be performed by cutting an end of ion-exchange resin mold goods in which a metal electrode was formed, when mold goods are films-like. When mold goods are cylindrical shape or cylindrical shape, an inter-electrode insulation can be performed by irradiating with a laser beam ion-exchange resin mold goods in which a metal electrode was formed, shaving some metal electrodes, and forming an insulation zone in inter-electrode.

[0049]Processing like the aforementioned ** - ** may be performed to ion-exchange resin mold goods after electrode formation. An additional electrode layer may be provided on a formed electrode further again. An

additional electrode layer can be formed by methods, such as chemical plating, electroplating, vacuum deposition, sputtering, spreading, sticking by pressure, and welding. Such an additional electrode layer may be the same as that of a metal layer formed in an inside of the ion-exchange resin mold-goods surface or ion-exchange resin mold goods, or may differ. Thus, by providing an additional electrode layer, displacement force of a high polymer electrolyte ammonium derivative can be increased further.

[0050] Ion-exchange resin mold goods of a high polymer electrolyte ammonium derivative of this invention in which manufacture was formed by such a method need to be moisture states at the time of an operation. A moisture state means here the state where the water of the inside of ion-exchange resin mold goods is carried out to solution containing a chloride of alkylammonium which was described above, a bromide, an iodide, etc. In a high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention, if the water of such solution is carried out, even if it is underwater, and it is among the atmosphere of high humidity, it can operate.

[0051] A working principle of such a high polymer electrolyte ammonium derivative, If potential difference is mutually built over the surface of

ion-exchange resin mold goods in an insulating state, in order that the + ion 6 in ion-exchange resin mold goods moves to the negative pole side as shown in drawing 3, it may be followed on this + ion and a water molecule may move within a film, it is because a difference is made to a moisture content in the anode and negative pole side. That is, it is because it is swollen and extended and water content falls by the anode side conversely, when water content increases in the negative pole side which it was followed on + ion and a water molecule moved, so it contracts and ion-exchange resin mold goods curve by that cause.

[0052]The high polymer electrolyte ammonium derivative concerning such this invention can obtain displacement of about 1 to 3 times of element length within several seconds, if direct current voltage of 0.1-4V is applied to inter-electrode. Such a high polymer electrolyte ammonium derivative can act flexibly. Even if it impresses about [3V] voltage, the electrolysis of water included in ion-exchange resin mold goods is controlled, and there is no generating of air bubbles accompanying this further again.

[0053]As an application using such a high polymer electrolyte ammonium derivative, a derivative shown, for example in drawing 4 is mentioned. In this

application, the guidewire 11 as a derivative comprises the linear member 12 which consists of a long and slender for example, tube made from a synthetic resin or stainless steel, and the high polymer electrolyte ammonium derivative 13 joined at a tip of this linear member 12.

[0054]The actuator 13 has an electrode of a couple formed in both sides of a little long and slender rectangle plate-like ion-exchange resin mold goods 14 by a method concerning this invention, and the high polymer electrolyte ammonium derivative 13 curves to a 2-way by impressing voltage to these electrodes 15a and 15b.

[0055]And an end of the leads 16a and 16b of a couple is electrically joined to each of these electrodes 15a and 15b, respectively. Each of these leads 16a and 16b are located in an inside of the linear member 12, and are prolonged covering an overall length of this linear member 12, and the other end of each leads 16a and 16b is connected to the operation control part 17.

[0056]Via 2 pole double-throw switch 19 which this operation control part 17 was equipped with the control lever 18 in which switching operation is possible, and was built in an inside of said operation control part 17 with operation of this control lever 18, The direction of current which flows into the leads 16a and 16b

of said couple is changed from the power supply 20.

[0057]Namely, when 2 pole double-throw switch 19 is in a position shown as a solid line in drawing 5. If it changes as one lead 16a is connected to an electrode of +, the lead 16b of another side is connected to an electrode of -, respectively and 2 pole double-throw switch 19 shows with a two-dot chain line from a center valve position with operation of the control lever 18 of the operation control part 17, One lead 16a is shortly connected to the lead 16b of another side conversely at an electrode of - at an electrode of +, respectively.

[0058]Thus, the high polymer electrolyte ammonium derivative 1 can be changed arbitrarily and positively by carrying out switching control of the anode and the negative pole. According to the manufacturing method concerning this invention, the cylindrical high polymer electrolyte ammonium derivative 40 as shown in drawing 6 is also producible.

[0059]In such a cylindrical high polymer electrolyte ammonium derivative 40, a metal complex is made to stick to the cylindrical ion-exchange resin mold goods 41 first by a method which was mentioned above, this metal complex is returned with a reducing agent, and metal is deposited on said ion-exchange resin mold-goods 41 surface. Adsorption and reduction of such a metal complex, and

deposit operation of metal are repeated, a deposited metal is grown up, and a metal layer is formed in an inside from the ion-exchange resin mold-goods 41 surface.

[0060]Next, when a metal layer irradiates with a laser beam the surface of the cylindrical ion-exchange resin mold goods 41 formed near [the] the outside surface from a laser beam machining device, A metal layer of irradiation portions is removed and the metal electrodes 43a, 43b, 43c, and 43d electrically insulated by the quirk-like insulation zone 42 and mutual [two or more] are formed.

[0061]A high polymer electrolyte ammonium derivative shown in drawing 6, To each of these metal electrodes 43a, 43b, 43c, and 43d, the lead 44a, By electrically connecting an end (44b, 44c, and 44d), respectively, and impressing voltage to the electrode 43a which counters mutually on both sides of the ion-exchange resin mold goods 41, and 43c, 43b, and 43d, It can curve in the four directions and can rotate now from moreover combining the direction of this curve.

[0062]Such a metal electrode may be provided in inner skin of ion-exchange resin mold goods, and may be prepared for both sides of inner skin and a

peripheral

face.

[0063]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on an example, this invention is not limited to these examples at all.

[0064]

[Comparative example 1] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in the 0.1N NaOH aqueous solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0065] The amount of displacement sandwiched an 8-mm position with the platinum board from one side of the specimen, as shown in drawing 7, and it held [it bent, and] it underwater, and the lead was lengthened from the platinum board, and it carried out by being impressed by the gold electrode of the both ends of a specimen via a potentiostat. The amount of displacement measured displacement of a 10-mm position using the laser displacement gage from the

fixed end.

[0066]A result is shown in Table 1.

[0067]

[Example 1] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in 0.5M $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0068]A result is shown in Table 1.

[0069]

[Example 2] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in 0.5M $2\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{Cl}$ solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz

square wave) which air bubbles generate was measured.

[0070]A result is shown in Table 1.

[0071]

[Example 3] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in 0.5M ${}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCl}$ solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0072]A result is shown in Table 1.

[0073]

[Example 4] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in 0.5M ${}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl}$ solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz

square wave) which air bubbles generate was measured.

[0074]A result is shown in Table 1.

[0075]

[Example 5] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in 0.5M $(C_4H_9)_4NCl$ solution for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0076]A result is shown in Table 1.

[0077]

[Example 6] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of the alkyl ammonium ion shown below for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and

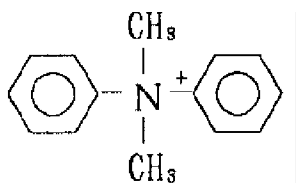
measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which

air bubbles generate was measured.

[0078]

[Formula

8]



[0079]A result is shown in Table 1.

[0080]

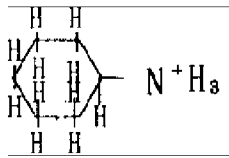
[Example 7] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of the alkyl ammonium ion shown below for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which

air bubbles generate was measured.

[0081]

[Formula

9]



[0082]A result is shown in Table 1.

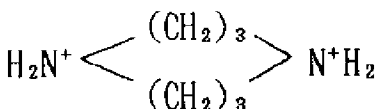
[0083]

[Example 8] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, While using as the specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of the alkyl ammonium ion shown below for 24 hours, impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0084]

[Formula

10]



[0085]A result is shown in Table 1.

[0086]

[Example 9] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, Use as a specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ for 24 hours, and voltage is impressed via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V), While measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0087]A result is shown in Table 1.

[0088]

[Example 10] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, Use as a specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ for 24 hours, and voltage is impressed via the electrode of a table and

the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V), While measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0089]A result is shown in Table 1.

[0090]

[Example 11] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, Use as a specimen what was immersed in the chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ for 24 hours, and voltage is impressed via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V), While measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0091]A result is shown in Table 1.

[0092]

[Example 12] What cut the rectangle ionic exchange ion resin-molding article (ion-exchange-capacity 1.8 meq/g) in which the gold electrode was formed in size of 1.0 mm x 20 mm is used as a specimen, What was immersed in the

chloride aqueous solution (concentration 0.5M) of C₂H₅OCH₂CH₂N⁺H₃ for 24 hours is used as a specimen, While impressing voltage via the electrode of a table and the reverse side (square wave of 0.1 Hz and 1.5V) and measuring the amount of displacement, the voltage (0.1-Hz square wave) which air bubbles generate was measured.

[0093]A result is shown in Table 1.

[0094]

[Table 1]

表 1		
	変位量 (mm)	気泡が発生する電圧 (V)
比較例 1	0.5	1.8
実施例 1	1.0	2.0
実施例 2	2.0	2.0
実施例 3	2.3	2.1
実施例 4	3.0	2.5
実施例 5	2.2	4.4
実施例 6	2.0	4.0
実施例 7	2.3	2.5
実施例 8	2.2	2.0
実施例 9	2.1	2.2
実施例 10	2.3	2.3
実施例 11	2.0	1.8
実施例 12	2.3	2.0

[0095]The high polymer electrolyte ammonium derivative which exchanged the

counter ion of ion-exchange resin for the ammonium ion expressed with the above-mentioned general formula (1) from the above result, Compared with the high polymer electrolyte ammonium derivative which uses as a counter ion Na^+ conventionally used like the comparative example 1, the amount of displacement was large and it turned out that the voltage which air bubbles moreover generate becomes high.

[0096]

[Effect of the Invention]The high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention has exchanged the counter ion of ion-exchange resin mold goods for specific alkyl ammonium ion. For this reason, even if the counter ion by which normal use is carried out impresses high tension to inter-electrode [of a high polymer electrolyte ammonium derivative] compared with ion-exchange resin of Na^+ or H^+ , the electrolysis of water inside mold goods does not happen easily, and generating of air bubbles is controlled. For this reason, the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention becomes possible [impressing high voltage] compared with the high polymer electrolyte ammonium derivative of elegance conventionally, and becomes high about a response.

[0097]In such a high polymer electrolyte ammonium derivative, it is followed on ion, a water molecule moves to an electrode, and water content increases in the electrode vicinity by the side of movement, when mold goods swell, it is extended, and on the other hand, water content falls and contracts in the electrode vicinity of the movement side and an opposite hand. For this reason, if a counter ion is exchanged for the above alkyl ammonium ion, the water molecule which is followed on this ion and moves to an electrode will increase, the difference of inter-electrode water content will become still larger, and buckling of displacement, i.e., the amount, will become large.

[0098]Therefore, since this inventions are the above composition, a high polymer electrolyte ammonium derivative with a response structure is easy, and a miniaturization is easy and quick and the large amount of displacement can be obtained.

[0099]Therefore, since it can be made to curve arbitrarily and positively by operation by an operation control part if the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention is joined to the tip part of the guidance member body of a micro device (modification), Can improve the derivation performance of micro devices, such as a medical device of microsurgery, such

as the scissors and forceps linked to the tip part of the guidance member body, snare, a laser knife, and a spatula, a various sensor, and a tool, and by this. It can carry out promptly and easily, without being able to turn to a target part in the arbitrary directions, and the operation requiring skill.

[0100]Therefore, the micromachine provided with such a micro device and it, For example, if it applies to medical devices, such as tweezers, scissors, forceps, snare, a laser knife, a spatula, and a clip, in microsurgery art, such as an eyeball operation, an operation under laparoscopy, and a very small angiorrhaphy operation, The pain given to the patient at the time of an inspection or a therapy can be softened as much as possible, and the corporal and mental burden to a patient can be reduced.

[0101]The micromachine provided with such a micro device and it, If it applies to the various sensor which performs inspection of the piping system of mechanical systems, such as plants, such as power generation equipment, and an aircraft engine, an engine interior, etc., repair, etc., the tool for repair, etc., repairing work will take neither time and effort nor time, but it will become possible to carry out certainly.

[0102]The high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this

invention, Health appliances, such as a micropump according to high frequency oscillation in addition to the above, and an auxiliary power massager for rehabilitation, It can be used conveniently for hobby articles, such as underwater mobiles, such as industrial use apparatus, such as a hygrometer, hygrometer control apparatus, soft manipulator, and underwater valve and a soft carrying device, a goldfish, and seaweed, a bait which moves, and a promotion fillet, etc.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline sectional view of an impressing no voltage state of the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention.

[Drawing 2] It is a schematic diagram showing one example of the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention.

[Drawing 3] It is an outline sectional view of a voltage impressing state of the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention.

[Drawing 4] It is a schematic diagram showing the application of the high polymer electrolyte ammonium derivative concerning this invention.

[Drawing 5] It is a mimetic diagram expanding and showing the important section of drawing 4.

[Drawing 6] Furthermore it starts this invention, it is a schematic diagram showing

the example of another high polymer electrolyte ammonium derivative.

[Drawing 7] It is a schematic diagram showing the measurement principle of the amount of displacement measured by Examples 1-5 and a comparative example.

[Description		of			Notations]
1	High polymer electrolyte ammonium derivative				
2	Ion-exchange resin mold goods				
3,	3a, and 3b				Electrode
4	4a, 4b				lead
5	Power				supply
6					Ion

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-280639

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FI

F 0 3 G 7/00

F 0 3 G 7/00

D

H 0 2 N 11/00

H 0 2 N 11/00

$$\mathbf{Z}$$

// C O 8 F 8/30

C O 8 F 8/30

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-84495

(22)出願日 平成10年(1998)3月30日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 鈴木 俊一郎 (外
1名)

(71)出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構

東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(74) 上記 1 名の代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(72) 発明者 小 黒 啓 介

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

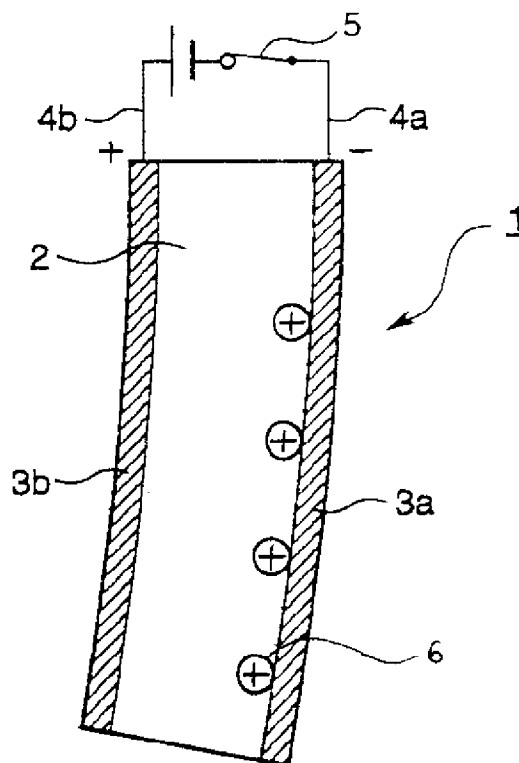
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 高分子電解質アンモニウム誘導体

(57) 【要約】

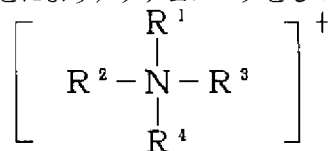
【課題】 変位量が大きく、構造が簡単で、小型化が容易であり、かつ応答が速く、柔軟である高分子電解質アンモニウム誘導体を提供する。

【解決手段】 イオン交換樹脂成形品と、該イオン交換樹脂成形品の表面に相互に絶縁状態で形成された金属電極とを備え、前記イオン交換樹脂成形品をアルキルアンモニウムイオン含有水溶液の含水状態において、前記金属電極間に電位差をかけて、イオン交換樹脂成形品に湾曲および変形を生じさせることによりアクチュエータとして機能する高分子電解質アンモニウム誘導体。

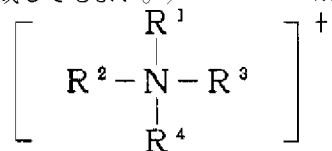


【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオン交換樹脂成形品と、該イオン交換樹脂成形品の表面に相互に絶縁状態で形成された金属電極とを備え、前記イオン交換樹脂成形品をアルキルアンモニウムイオン含有水溶液の含水状態において、前記金属電極間に電位差をかけて、イオン交換樹脂成形品に湾曲および変形を生じさせることによりアクチュエータとし*



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一であっても異なっており、水素原子、炭化水素基、酸素含有炭化水素基、または窒素含有炭化水素基であり、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち 2 個以上が連結して環を形成してもよい。)



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一であっても異なっており、水素原子、炭化水素基、酸素含有炭化水素基、または窒素含有炭化水素基であり、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち 2 個以上が連結して環を形成してもよい。)

【請求項 4】前記一般式(1)で表されるイオンが、 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{H}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{HCH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ または

*て機能する高分子電解質アンモニウム誘導体。

【請求項 2】前記アルキルアンモニウムイオンが、下記一般式(1)で表されるイオンを少なくとも含むアルキルアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質アンモニウム誘導体。

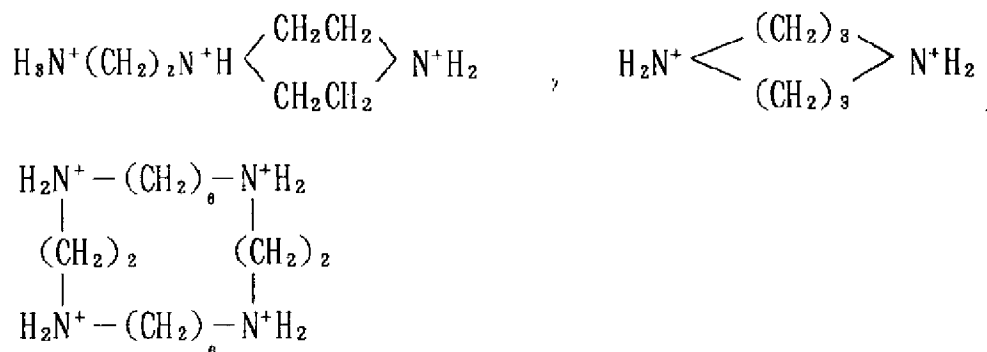
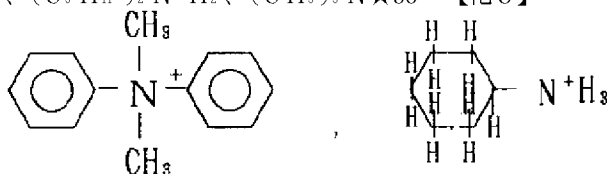
【化 1】

※【請求項 3】前記アルキルアンモニウムイオンが、下記一般式(1)で表されるイオンであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子電解質アンモニウム誘導体。

【化 2】

★ H^+ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{H}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+\text{HCH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ または

【化 3】



であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子電解質アンモニウム誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、高分子電解質アンモニウム誘導体に関し、より詳細にはイオン交換樹脂成形品を

湾曲および変形させることによりアクチュエータとして機能する高分子電解質アンモニウム誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】医療機器や産業用ロボット、マイクロマシンなどの分野において小型でかつ軽量で柔軟性に富むアクチュエータの必要性が高まっている。

【0003】このようにアクチュエータを小型化すると慣性力よりも摩擦や粘性力が支配的となるため、モータやエンジンのような慣性力を利用してエネルギーを運動に変える機構は、超小型アクチュエータの動力として用いることは困難であった。このため、超小型アクチュエータの作動原理としては、静電引力型、圧電型、超音波式、形状記憶合金式、高分子伸縮式などが提案されている。

【0004】静電引力型アクチュエータは、電極となる板、棒などを対極に引きつけることによって作動するもので、たとえば数十 μm 離れた対極との間に100V程度の電圧をかけて電極をたわませるものなどが知られている。圧電型アクチュエータは、チタン酸バリウムなどのセラミックの圧電素子に数Vの電圧をかけて素子を伸縮させることによって作動するもので、nm単位の変位を制御できるものが知られている。超音波式アクチュエータは、圧電素子などで発生させた超音波振動と摩擦力とを組合せたり、またはずれを生じさせることによって作動するものである。形状記憶合金式アクチュエータは、形状記憶合金が温度によって形状が大きく変化することを利用して、温度変化によって作動するものである。高分子伸縮式アクチュエータは、高分子が温度あるいはpHの変化や周囲の化学物質の濃度変化によって伸縮することを利用して作動するものである。

【0005】しかしながら、これらの超小型アクチュエータには、それぞれ作動環境に制限があったり、応答性が不十分であったり、構造が複雑であったり、また柔軟性が欠如しているなどの問題点があった。たとえば、高分子伸縮式アクチュエータを作動させるには、高分子が接触している溶液を他の塩類を含む溶液に交換する必要があり、このため小型で速い応答を必要とする用途には利用困難であった。

【0006】これに対し、小型化が容易であり、応答性が速く、しかも小電力で作動する高分子アクチュエータとして、イオン交換膜とこのイオン交換膜の表面で接合した電極とからなり、イオン交換膜の含水状態においてイオン交換膜に電位差をかけてイオン交換膜に湾曲および変形を生じさせることによりアクチュエータとして機能することができる高分子アクチュエータが提案されている（特開平4-275078号公報参照）。

【0007】この高分子アクチュエータは、イオン交換樹脂膜とその表面に相互に絶縁状態で接合した金属電極とからなり、該イオン交換樹脂膜の含水状態において、金属電極間に電位差をかけることによりイオン交換樹脂

成形品に湾曲および変形を生じさせることを特徴としている。

【0008】このような高分子アクチュエータでは、イオン交換樹脂成形品表面に化学めっき、電気めっき、真空蒸着、スパッタリング、塗布、圧着、溶着などの方法によって電極が形成されている。

【0009】たとえば、化学めっきでは、イオン交換膜表面をエッチングしたのち、めっき触媒を担持し、めっき浴に浸漬することによってイオン交換膜表面にめっきを行い電極を形成している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような高分子アクチュエータは、変位量が充分とはいえなかった。また、例えば、特開平4-275078号公報に記載された高分子アクチュエータのように対イオンとして Na^+ 、 H^+ を用いたものでは、変位量を大きくし、かつ応答性を高めるために、電極間の印加電圧を上げると、イオン交換樹脂成形品内部の水が電気分解しやすく、これによって気泡が発生しやすいという問題もあった。このため、さらに大きな変位量を発生することが可能であり、使用時に気泡が発生しにくく、しかも応答性が良好な高分子アクチュエータの出現が望まれていた。

【0011】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、電圧印加時に水の電気分解による気泡の発生が起りにくく、変位量および変位力が大きく、応答が速く、柔軟で、しかも構造が簡単で、小型化が容易な高分子アクチュエータを提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述したような従来技術における課題および目的を達成するために発明されたものであって、本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、イオン交換樹脂成形品と、該イオン交換樹脂成形品の表面に相互に絶縁状態で形成された金属電極とを備え、前記イオン交換樹脂成形品をアルキルアンモニウムイオン含有水溶液の含水状態において、前記金属電極間に電位差をかけて、イオン交換樹脂成形品に湾曲および変形を生じさせることによりアクチュエータとして機能するものである。

【0013】このようにイオン交換樹脂成形品の対イオンを特定のアルキルアンモニウムイオンに交換することによって、通常使用されている対イオンが Na^+ または H^+ のイオン交換樹脂と比べて、高電圧を印加しても、気泡の発生が起りにくくなる。また、このような高分子電解質アンモニウム誘導体では、通常イオンに伴われて水分子が電極に移動して、移動側の電極近傍で含水率が増大して、成形品が膨潤することによって伸び、一方、移動側と反対側の電極近傍では含水率が低下して収縮する。このため、対イオンを前記のようなアルキルアンモニウムイオンに交換すると、電極間での含水率の差がさ

10

20

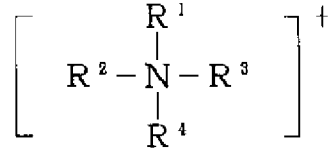
30

40

50

らに大きくなり、湾曲率、すなわち変位量が大きくなる。

【0014】このようなアルキルアンモニウムイオンとしては、下記一般式(1)で表されるアルキルアンモニウムイオンを含んでいることが好ましく、このようなイオ*



…(1)

【0016】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭化水素基、酸素含有炭化水素基、または窒素含有炭化水素基であり、かつ $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは水素原子以外の基であり、 $R^1 \sim R^4$ のうち2個以上が連結して環を形成してもよい。)

本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体では、アルキルアンモニウムイオンが、上記一般式(1)で表されるイオン自体であることが好ましく、特に、 $CH_3N^+H_3$ 、 $C_2H_5N^+H_3$ 、 $(CH_3)_2N^+H_2$ 、 $(C_2H_5)_2N^+H_2$ 、※20

*ンを含んでいると、電極間での含水率の差をさらに大きくし、湾曲率、すなわち変位量をより大きくすることができる。

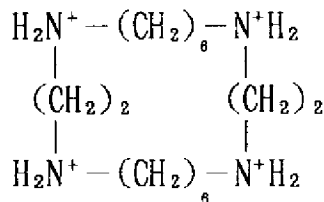
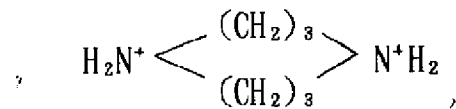
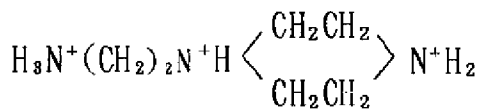
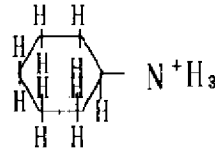
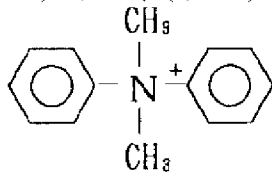
【0015】

【化4】

※(C_4H_9)₂N⁺H₂、(C_5H_{11})₂N⁺H₂、(CH_3)₃N⁺H、(C_2H_5)₃N⁺H、(C_4H_9)₃N⁺H、(C_5H_{11})₃N⁺H、(CH_3)₄N⁺、(C_2H_5)₄N⁺、(C_3H_7)₄N⁺、(C_4H_9)₄N⁺、 $H_3N^+(CH_2)_4N^+H_3$ 、 $H_2C=CHCH_2N^+HC$ 、 $H_3N^+(CH_2)_4N^+H_2(CH_2)_4N^+H_3$ 、 $HC \equiv CCH_2N^+H_2$ 、 $CH_3CH(OH)CH_2N^+H_3$ 、 $H_3N^+(CH_2)_5OH$ 、 $H_3N^+CH(CH_2OH)_2$ 、 $(HOCH_2)_2C(CH_2N^+H_3)_2$ 、 $C_2H_5OCH_2CH_2N^+H_3$ または

【0017】

【化5】



【0018】が好ましい。より好ましくは(C_4H_9)₃N⁺H、(C_5H_{11})₃N⁺H、(C_3H_7)₄N⁺、(C_4H_9)₄N⁺である。このような本発明の高分子電解質アンモニウム誘導体は、構造が簡単で、小型化が容易であり、しかも高電圧を印加しても、成形品内部の水が電気分解による気泡を抑制することが可能であり、かつ応答が速く、大きな変位量を発生することが可能である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面に基づいて詳細に説明する。図1および図2は、本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体の最適な実施例を示す概略断面図である。この実施例において高分子電解質アンモニウム誘導体(高分子アクチュエー

タ) 1は、細長い矩形平板状のイオン交換樹脂成形品2と、該イオン交換樹脂成形品2の表面に相互に絶縁状態で形成された電極3a、3bとを備えている。そして、イオン交換樹脂成形品2の含水状態において、前記電極間に電位差をかけることにより、イオン交換樹脂成形品を湾曲および変形させるようになっている。

【0020】この電極3a、3bには、一対のリード線4a、4bの一端がそれぞれ電気的に接続されているとともに、この各リード線4a、4bは、電源5に接続されている。

【0021】なお、イオン交換樹脂成形品2としては、上記矩形平板状に限定されるものではなく、膜状、円柱状、円筒状のものなどであってもよい。このようなイ

オン交換樹脂成形品 2 を構成するイオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂、両イオン交換樹脂が挙げられる。このうち、陽イオン交換樹脂が、高分子電解質アンモニウム誘導体の変位量を大きくすることができるので好適に使用される。

【0022】このような陽イオン交換樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、フッ素樹脂などにスルホン酸基、カルボキシル基などの官能基が導入されたものが挙げられ、特に、フッ素樹脂にスルホン酸基、カルボキシル基などの官能基が導入された陽イオン交換樹脂が好ましい。

【0023】また、このような陽イオン交換樹脂は、イオン交換容量が 0.8 ~ 3.0 meq/g、好ましくは 1.4 ~ 2.0 meq/g のものが望ましい。すなわち、このようなイオン交換容量の陽イオン交換樹脂を使用すれば、さらに高分子電解質アンモニウム誘導体の変位量を大きくすることができるからである。

【0024】電極 3a、3b を構成する金属としては、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられる。イオン交換樹脂成形品表面に形成される電極は、たとえば、使用されるイオン交換樹脂成形品が膜状の場合、形成される電極の厚さが、図 2(a) のようにイオン交換樹脂成形品の表面に形成された金属電極の厚さを a_1 とし、金属電極を含めたイオン交換樹脂成形品の厚さを b_1 としたときに、 a_1/b_1 が 0.03 ~ 0.40、好ましくは 0.15 ~ 0.30 の範囲にあることが望ましい。このような比にあると、変位量が大きく、かつ表面抵抗の低い高分子電解質アンモニウム誘導体を得ることができる。

【0025】また、イオン交換樹脂成形品の形状が円筒状である場合、外筒部表面、内筒部表面、あるいは外筒部および内筒部の両表面に金属電極が形成されたものであってもよい。

【0026】図 2(b) のようにイオン交換樹脂成形品の外筒部表面に金属電極が形成されている場合、金属電極の厚さを a_2 とし、金属電極を含めた円筒状のイオン交換樹脂成形品の筒状部の厚さを b_2 としたときに、 a_2/b_2 が 0.02 ~ 0.70、好ましくは 0.30 ~ 0.50 の範囲にあることが望ましい。このような比にあると、変位量が大きく、かつ表面抵抗の低い高分子電解質アン

* モニウム誘導体を得ることができる。

【0027】図 2(c) のようにイオン交換樹脂成形品の内筒部表面に金属電極が形成されている場合、金属電極の厚さを a_3 とし、金属電極を含めたイオン交換樹脂成形品の筒状部の厚さを b_3 としたときに、 a_3/b_3 が 0.02 ~ 0.70、好ましくは 0.30 ~ 0.50 の範囲にあることが望ましい。このような比にあると、変位量が大きく、かつ表面抵抗の低い高分子電解質アンモニウム誘導体を得ることができる。

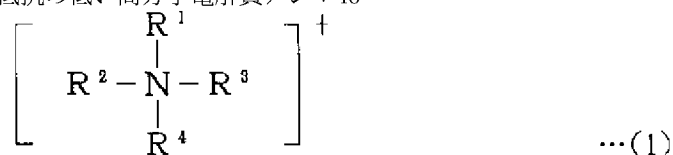
【0028】図 2(d) のようにイオン交換樹脂成形品の内筒部および外筒部の両表面に金属電極が形成されている場合、金属電極を含めたイオン交換樹脂成形品の筒状部の厚さを b_4 とし、金属電極が形成されていないイオン交換樹脂成形品の筒状部の厚さを c としたときに、 c/b_4 が 0.20 ~ 0.95、好ましくは 0.45 ~ 0.70 の範囲にあることが望ましい。さらに外筒部表面に形成された金属電極の厚さを a_4 とし、内筒部表面に形成された金属電極の厚さを a_5 としたときに、 a_4/a_5 が 0.05 ~ 2.0、好ましくは 0.50 ~ 2.00 の範囲にあることを望ましい。このような比にあると、変位量が大きく、かつ表面抵抗の低い高分子電解質アンモニウム誘導体を得ることができる。

【0029】本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、表面に相互に絶縁状態で金属電極が形成されたイオン交換樹脂成形品を、アルキルアンモニウムイオンを含む水溶液中で浸漬して、対イオンを該アルキルアンモニウムイオンに交換することによって作製することができる。このとき、アルキルアンモニウム塩の濃度としては、イオン交換樹脂の官能基と等量以上のアルキルアンモニウム塩が含まれていればよく、具体的には、0.01 ~ 1.0 mol/l、好ましくは 0.1 ~ 1.0 mol/l であればよい。

【0030】アルキルアンモニウムイオンとしては、下記一般式(1)で表されるアルキルアンモニウムイオンを含むものが好ましい。また、アルキルアンモニウムイオン自体が下記一般式(1)で表されるアルキルアンモニウムイオンであるものも好ましい。

【0031】

【化 6】

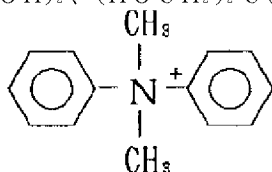


【0032】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭化水素基、酸素含有炭化水素基、または窒素含有炭化水素基であり、かつ $R^1 \sim R^4$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、 $R^1 \sim R^4$ のうち 2 個以上が連結して環を形成してもよ

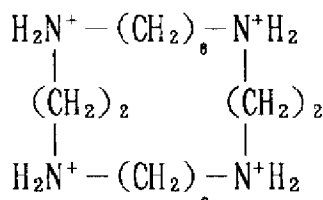
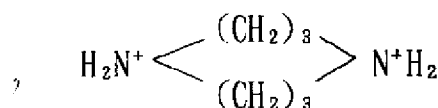
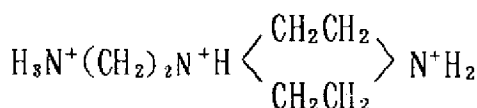
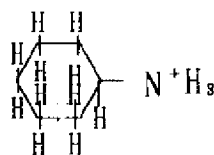
い。)

このようなアルキルアンモニウムイオンとしては、 $CH_3N^+H_3$ 、 $C_2H_5N^+H_3$ 、 $(CH_3)_2N^+H_2$ 、 $(C_2H_5)_2N^+H_2$ 、 $(CH_3)_3N^+H$ 、 $(C_2H_5)_3N^+H$ 、 $(CH_3)_4N^+$ 、 $(C_2H_5)_4N^+$ 、 $(C_3H_7)_4N^+$ 、 $(C_4H_9)_4N^+$ 、 H_3N

9
 ${}^+(CH_2)_4N^+H_3$ 、 $H_2C=CHCH_2N^+HCH_3$ 、 H_3N^+
 ${}^+(CH_2)_4N^+H_2(CH_2)_4N^+H_3$ 、 $H_3C\equiv CCH_2N^+$
 ${}^+H_2$ 、 $CH_3CH(OH)CH_2N^+H_3$ 、 $H_3N^+(CH_2)_5O$
 H 、 $H_3N^+CH(CH_2OH)_2$ 、 $(HOCH_2)_2C(CH_2N^+H_3)_2$



10
 ${}^+H_3)_2$ 、 $C_2H_5OCH_2CH_2N^+H_3$ または
【0033】
【化7】



【0034】が好ましい。より好ましくは $(C_4H_9)_3N^+H$ 、 $(C_5H_{11})_3N^+H$ 、 $(C_3H_7)_4N^+$ 、 $(C_4H_9)_4N^+$ である。これらのアルキルアンモニウムイオンは、単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。本発明では、通常、このようなアルキルアンモニウムイオンの塩化物、臭化物、ヨウ化物が使用される。

【0035】本発明のような高分子電解質アンモニウム誘導体では、イオンに伴われて水分子が電極に移動するので、移動側の電極近傍で含水率が高くなり、膨潤して伸びることになり、一方、移動側と反対側の電極近傍では含水率が低下して収縮される。このような、移動するイオンとして、アルキルアンモニウムイオンのようにイオン半径の大きいものを使用すると、電極間での含水率の差がさらに大きくなるので、湾曲率、すなわち変位量が大きくなる。このため本発明で得られた高分子電解質アンモニウム誘導体は、従来の高分子電解質アンモニウム誘導体に比べて、素子の変位量が大きくなる。またアルキルアンモニウムイオンのように、 Na^+ 、 H^+ と比べて高い電圧が印加されてもイオン交換樹脂成形品内に含浸している水が電気分解しにくく、これによって、気泡の発生を抑制することができる。このため本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、従来の高分子電解質アンモニウム誘導体に比べて、高い電圧を印加することも可能となり、応答性を高めることができる。

【0036】なお、イオン交換樹脂成形品表面への金属電極形成方法としては、従来公知の方法を特に制限なく採用することが可能である。特に、以下の工程で金属電極を形成することが望ましい。

(i)前記イオン交換樹脂成形品に金属錯体を水溶液中で

吸着させる工程(吸着工程)、(ii)イオン交換樹脂成形品に吸着した金属錯体を、還元剤により還元して前記イオン交換樹脂成形品表面に金属を析出させる工程(析出工程)、(iii)金属が析出したイオン交換樹脂成形品を洗浄液で洗浄する工程(洗浄工程)。

【0037】上記のような工程で金属電極を形成する場合、使用するイオン交換樹脂成形品の表面を予め粗化してもよい。膜表面の粗化処理としては、たとえば、サンドブラスト処理、サンドペーパー処理などが挙げられる。表面の粗化の程度は、表面層が削られている程度であればよい。

【0038】このような粗化処理を行うことによって、イオン交換樹脂成形品の表面と、その上に形成される電極との接触面積が増大し、高分子電解質アンモニウム誘導体の変位量を大きくすることができる。

【0039】また、本発明では、金属電極を形成する際に、予め使用するイオン交換樹脂成形品に以下のような処理を、単独あるいは組み合わせて施してもよい。

①水処理：熱水中で、イオン交換樹脂成形品を煮沸する。

②塩酸処理：25体積%程度の希塩酸中で、イオン交換樹脂成形品を保持する。

③NaOH処理：0.1程度の水酸化ナトリウム水溶液中で、イオン交換樹脂成形品を保持する。

④アルコール処理：イオン交換樹脂成形品を、メタノール、エタノールなどのアルコール中に浸漬する。

⑤オートクレーブ処理：イオン交換樹脂成形品を、オートクレーブ中で、110~150℃で加熱する。

【0042】金属電極を形成するために使用される金属錯体としては、金錯体、白金錯体、パラジウム錯体、ロジウム錯体、ルテニウム錯体などの金属錯体を使用することができる。これらのうち、金錯体または白金錯体が好ましく、とくに金錯体が高分子電解質アンモニウム誘導体の変位量を大きくすることができるので好ましい。

【0043】これらの金属錯体のイオン交換樹脂成形品への吸着は、イオン交換樹脂成形品を前記金属錯体を含む水溶液に浸漬することによって行われる。また、この

ような金属錯体の還元は、還元剤を含む水溶液中に、金属錯体が吸着されたイオン交換樹脂成形品を浸漬することによって行われる。

【0044】還元剤としては、使用する金属錯体の種類にもよるが、たとえば亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン、水素化ホウ素カリウムなどが使用可能である。また、金属錯体を還元する際に、必要に応じて、酸またはアルカリを添加してもよい。

【0045】金属錯体を吸着させたイオン交換樹脂成形品を還元する場合、金属錯体と還元剤との接触によって、イオン交換樹脂成形品の表面から金属の析出し、続いて膜内部の金属錯体が膜表面近傍（析出した金属の方に）に移動して還元されて金属が析出する。すなわち、イオン交換樹脂成形品の表面から内部に向かって金属の結晶成長が進むことになる。したがって、このような金属の析出が、イオン交換樹脂成形品表面だけではなく、表面近くの内部にも析出しているため、イオン交換樹脂成形品と金属電極との接触面積は、従来の化学めっき法に比べて大きくなっている。このため、このような金属錯体の吸着・析出を繰り返すことによって、さらにイオン交換樹脂成形品内部に金属の析出が進み、イオン交換樹脂成形品と金属電極との接触面積がさらに増大する。これにより、電極活性点が増え、電極へ移動するイオンも増加する。

【0046】このようにして電極が形成されたイオン交換樹脂成形品は、洗浄工程によって析出していない金属錯体および還元剤が除去される。洗浄液として水、水酸化ナトリウム水溶液、硫酸水溶液、塩酸水溶液を使用することが好ましい。これらの洗浄液を使用すると、未反応の金属錯体および還元剤の除去を効率よく行うことができる。このとき使用される水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、0.01～5.0モル/リットル、好ましくは0.1～1モル/リットルの範囲にあることが望ましい。また硫酸水溶液の濃度は、0.01～6モル/リットル、好ましくは0.1～6モル/リットルの範囲にあることが望ましい。さらに塩酸水溶液の濃度は、0.01～6モル/リットル、好ましくは0.1～3モル/リットルの範囲にあることが望ましい。

【0047】金属電極を形成する際に、このようなイオン交換樹脂成形品への金属錯体の吸着工程、析出工程および洗浄工程を繰り返して、イオン交換樹脂成形品表面

に金属電極を形成してもよい。このような工程を繰り返すことによって、高分子電解質アンモニウム誘導体の変位量を増大させることができる。

【0048】このようにして形成された電極間の絶縁は、成形品が膜状である場合には金属電極が形成されたイオン交換樹脂成形品の端部を切断することによって行うことができる。また、成形品が円筒状または円柱状である場合には、レーザー光を金属電極が形成されたイオン交換樹脂成形品に照射して金属電極の一部を削って、電極間に絶縁帯を設けることによって、電極間の絶縁を行うことができる。

【0049】さらに、電極形成後のイオン交換樹脂成形品に、前記①～⑤のような処理を施してもよい。さらにまた、形成された電極上に、追加の電極層を設けてもよい。追加の電極層は、化学めっき、電気めっき、真空蒸着、スパッタリング、塗布、圧着、溶着などの方法によって形成することができる。このような追加の電極層は、イオン交換樹脂成形品表面またはイオン交換樹脂成形品内部に形成された金属層と同一のものであっても、異なるものであってもよい。このように追加の電極層を設けることによって、さらに高分子電解質アンモニウム誘導体の変位力を増大させることができる。

【0050】このような方法で製造が形成された本発明の高分子電解質アンモニウム誘導体は、作動時に、イオン交換樹脂成形品が含水状態である必要がある。ここで含水状態とは、イオン交換樹脂成形品内部が、前記したようなアルキルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物などを含む水溶液に含水されている状態をいう。本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体では、このような水溶液を含水していれば、水中であっても、高湿度の大気中であっても作動することができる。

【0051】このような高分子電解質アンモニウム誘導体の作動原理は、イオン交換樹脂成形品の表面に相互に絶縁状態で電位差がかかると、図3に示すようにイオン交換樹脂成形品中の＋イオン6が陰極側に移動し、この＋イオンに伴われて水分子が膜内で移動するため、陽極側と陰極側とで水分量に差ができるためである。すなわち、＋イオンに伴われて水分子が移動した陰極側において含水率が高まることにより膨潤して伸び、逆に、陽極側では含水率が低下するため、収縮し、それにより、イオン交換樹脂成形品が湾曲するからである。

【0052】このような本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、電極間に0.1～4Vの直流電圧をかけると、数秒以内に素子長の1～3倍程度の変位を得ることができる。またこのような高分子電解質アンモニウム誘導体は、柔軟に作用することができる。さらにまた、3V程度の電圧を印加しても、イオン交換樹脂成形品内に含まれる水の電気分解が抑制され、これに伴う気泡の発生がない。

【0053】このような高分子電解質アンモニウム誘導

体を用いた応用例としては、たとえば図 4 に示す誘導体が挙げられる。この応用例においては、誘導体としてのガイドワイヤ 11 は、細長いたとえば合成樹脂やステンレス製のチューブからなる線状部材 12 と、この線状部材 12 の先端に接合した高分子電解質アンモニウム誘導体 13 とから構成されている。

【0054】アクチュエータ 13 は、やや細長い矩形平板状のイオン交換樹脂成形品 14 の両面に、本発明に係る方法で形成された一対の電極を有し、この電極 15 a, 15 b に電圧を印加することにより、高分子電解質アンモニウム誘導体 13 が 2 方向に湾曲するようになっている。

【0055】そして、この各電極 15 a, 15 b には、一対のリード線 16 a, 16 b の一端がそれぞれ電氣的に接合されている。この各リード線 16 a, 16 b は、線状部材 12 の内部に位置して該線状部材 12 の全長にわたって延び、各リード線 16 a, 16 b の他端は、操作制御部 17 に接続されている。

【0056】この操作制御部 17 には切換操作可能な操作レバー 18 が備えられ、この操作レバー 18 の操作にともなって、前記操作制御部 17 の内部に内蔵された 2 極双投スイッチ 19 を介して、電源 20 から前記一対のリード線 16 a, 16 b に流れる電流の方向が切り替えられるようになっている。

【0057】すなわち、図 5 において、2 極双投スイッチ 19 が実線で示す位置にある時には、一方のリード線 16 a が+の電極に、他方のリード線 16 b が-の電極にそれぞれ接続され、2 極双投スイッチ 19 が操作制御部 17 の操作レバー 18 の操作に伴って、中立位置から二点鎖線で示すように切り替えられると、今度は逆に、一方のリード線 16 a が-の電極に、他方のリード線 16 b に+の電極にそれぞれ接続されるようになっている。

【0058】このようにして、陽極および陰極を切替操作することにより、高分子電解質アンモニウム誘導体 1 を任意かつ積極的に変形させることができる。また、本発明に係る製造方法によれば、図 6 に示されるような円筒状の高分子電解質アンモニウム誘導体 40 を作製することもできる。

【0059】このような円筒状の高分子電解質アンモニウム誘導体 40 では、まず、円筒状イオン交換樹脂成形品 41 に、前述したような方法で金属錯体を吸着させ、還元剤により該金属錯体を還元して、前記イオン交換樹脂成形品 41 表面に金属を析出させる。このような金属錯体の吸着・還元および金属の析出操作を繰り返して析出金属を成長させ、イオン交換樹脂成形品 41 表面から内部へと金属層を形成する。

【0060】次に、金属層がその外表面近傍に形成された円筒状イオン交換樹脂成形品 41 の表面に、レーザー加工装置からレーザー光を照射することによって、照射

部分の金属層を除去して、溝形状の絶縁帯 42 および複数の相互に電氣的に絶縁された金属電極 43 a, 43 b, 43 c, 43 d を形成する。

【0061】図 6 に示す高分子電解質アンモニウム誘導体は、この各金属電極 43 a, 43 b, 43 c, 43 d に、リード線 44 a, 44 b, 44 c, 44 d の一端をそれぞれ電氣的に接続し、イオン交換樹脂成形品 41 を挟んで互いに対向する電極 43 a と 43 c, 43 b と 43 d に電圧を印加することにより、4 方向に湾曲することができ、しかもこの湾曲の方向を組み合わせてより、回転できるようになっている。

【0062】なお、このような金属電極はイオン交換樹脂成形品の内周面に設けられていてもよく、また内周面、外周面の双方に設けられていてもよい。

【0063】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0064】

【比較例 1】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量 1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mm の大きさに切断したものを試験片として、0.1N NaOH 水溶液に 24 時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5V の方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hz の方形波）を測定した。

【0065】なお、曲げ変位量は、図 7 に示すように試験片の一方から 8mm の位置を白金板で挟んで、水中に保持し、かつ白金板からリード線をのばし、ポテンショスタットを介して試験片の両端の金電極に印加することで行った。変位量は固定端から 10mm の位置の変位をレーザー変位計を用いて測定した。

【0066】結果を表 1 に示す。

【0067】

【実施例 1】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量 1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mm の大きさに切断したものを試験片として、0.5M (C₂H₅)₃NH₂Cl 水溶液に 24 時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5V の方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hz の方形波）を測定した。

【0068】結果を表 1 に示す。

【0069】

【実施例 2】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量 1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mm の大きさに切断したものを試験片として、0.5M (C₂H₅)₃NH₂Cl 水溶液に 24 時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5V の方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hz の方形波）を測定した。

【0070】結果を表1に示す。

【0071】

【実施例3】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、0.5M (C₂H₅)₃NHCl水溶液に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0072】結果を表1に示す。

【0073】

【実施例4】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、0.5M (C₃H₇)₄NCl水溶液に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0074】結果を表1に示す。

【0075】

【実施例5】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、0.5M (C₄H₉)₄NCl水溶液に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

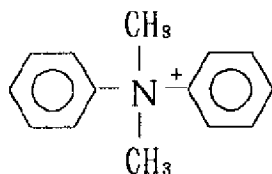
【0076】結果を表1に示す。

【0077】

【実施例6】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、下記に示すアルキルアンモニウムイオンの塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0078】

【化8】



【0079】結果を表1に示す。

【0080】

【実施例7】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、下記に示

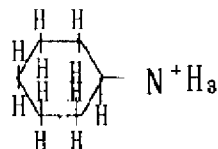
(9)

特開平11-280639

すアルキルアンモニウムイオンの塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0081】

【化9】



10

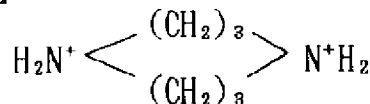
【0082】結果を表1に示す。

【0083】

【実施例8】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、下記に示すアルキルアンモニウムイオンの塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0084】

【化10】



【0085】結果を表1に示す。

【0086】

【実施例9】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、H₂C=CHCH₂N⁺H₂CH₃の塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0087】結果を表1に示す。

【0088】

40

【実施例10】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×2.0mmの大きさに切断したものを試験片として、CH₃CH(OH)CH₂N⁺H₃の塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0089】結果を表1に示す。

【0090】

【実施例11】金電極が形成された矩形イオン交換イ

50

ン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×20mmの大きさに切断したものを試験片として、 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ の塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0091】結果を表1に示す。

【0092】

【実施例12】金電極が形成された矩形イオン交換イオン樹脂成形品（イオン交換容量1.8 meq/g）を、1.0mm×20mmの大きさに切断したものを試験片として、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ の塩化物水溶液（濃度0.5M）に24時間浸漬したものを試験片とし、表・裏の電極を介して電圧を印加（0.1Hz、1.5Vの方形波）して、変位量を測定するとともに、気泡が発生する電圧（0.1Hzの方形波）を測定した。

【0093】結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

表1

	変位量 (mm)	気泡が発生する電圧 (V)
比較例1	0.5	1.8
実施例1	1.0	2.0
実施例2	2.0	2.0
実施例3	2.3	2.1
実施例4	3.0	2.5
実施例5	2.2	4.4
実施例6	2.0	4.0
実施例7	2.3	2.5
実施例8	2.2	2.0
実施例9	2.1	2.2
実施例10	2.3	2.3
実施例11	2.0	1.8
実施例12	2.3	2.0

【0095】以上の結果から、上記一般式(1)で表されるアンモニウムイオンにイオン交換樹脂の対イオンを交換した高分子電解質アンモニウム誘導体は、比較例1のように従来より用いられている Na^+ を対イオンとする高分子電解質アンモニウム誘導体と比べて、変位量が大きく、しかも気泡が発生する電圧が高くなることがわかった。

【0096】

【発明の効果】本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、イオン交換樹脂成形品の対イオンを特定のアルキルアンモニウムイオンに交換している。このため、通常使用されている対イオンが Na^+ または H^+ のイオン

交換樹脂と比べて、高電圧を高分子電解質アンモニウム誘導体の電極間に印加しても、成形品内部の水の電気分解が起こりにくく、気泡の発生が抑制される。このため、本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、従来品の高分子電解質アンモニウム誘導体と比べて、高い電圧を印加することが可能となり、応答性を高くなる。

【0097】また、このような高分子電解質アンモニウム誘導体では、イオンに伴われて水分子が電極に移動して、移動側の電極近傍で含水率が增大して、成形品が膨潤することによって伸び、一方、移動側と反対側の電極近傍では含水率が低下して収縮する。このため、対イオンを前記のようなアルキルアンモニウムイオンに交換すると、このイオンに伴われて電極に移動する水分子が増え、電極間での含水率の差がさらに大きくなり、湾曲率、すなわち変位量が大きくなる。

【0098】したがって、本発明は上記のような構成であるので、構造が簡単で、小型化が容易であり、応答が速く、変位量が大きい高分子電解質アンモニウム誘導体を得ることができる。

【0099】したがって、本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体をマイクロデバイスの案内部材本体の先端部に接合すると、操作制御部による操作によって、任意かつ積極的に湾曲（変形）させることができるので、案内部材本体の先端部に接続した、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラなどのマイクロサージェリーの医療器具、各種センサー、工具などのマイクロデバイスの誘導性能を向上することができ、これによって、目的部位へ任意の方向に向けることができ、その操作が熟練を要することなく、迅速かつ容易に行うことができる。

【0100】従って、このようなマイクロデバイスおよびそれを備えたマイクロマシンを、例えば、眼球手術、腹腔鏡下手術、微小血管縫合手術などのマイクロサージェリー技術においてピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具に適用すれば、検査や治療時における患者に与える苦痛を極力和らげ、患者に対する肉体的、精神的負担を低減することができる。

【0101】また、このようなマイクロデバイスおよびそれを備えたマイクロマシンを、発電設備等のプラント、航空機エンジン等の機械システムの配管系統やエンジン内部等の検査、補修等を行う各種センサーや、補修用工具などに適用すれば、補修作業に手間や時間を要せず、確実に行うことが可能となる。

【0102】また、本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体は、上記以外に、高周波振動によるマイクロポンプ、リハビリ用補助動力マッサージ器などの健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用

機器、金魚および海草などの水中モデル、動く釣り餌および推進ヒレなどのホビー用品などにも好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体の電圧無印加状態の概略断面図である。

【図 2】 本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体の一実施例を示す概略図である。

【図 3】 本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体の電圧印加状態の概要断面図である。

【図 4】 本発明に係る高分子電解質アンモニウム誘導体の応用例を示す概要図である。

* 【図 5】 図 4 の要部を拡大して示す模式図である。

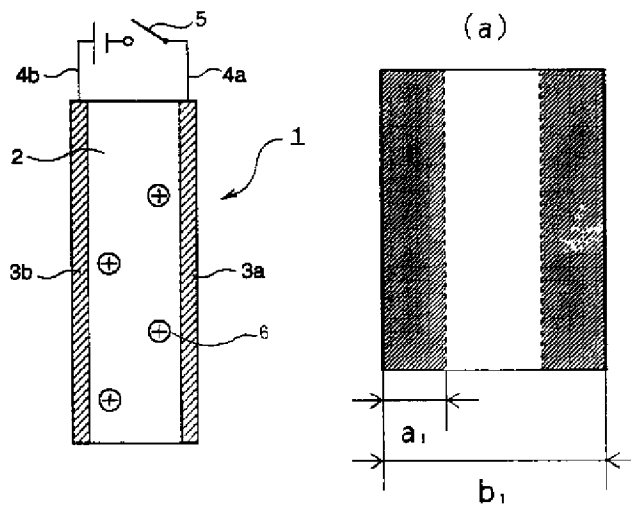
【図 6】 本発明に係るさらに別の高分子電解質アンモニウム誘導体の実施例を示す概略図である。

【図 7】 実施例 1 ～ 5 および比較例で測定する変位量の測定原理を示す概略図である。

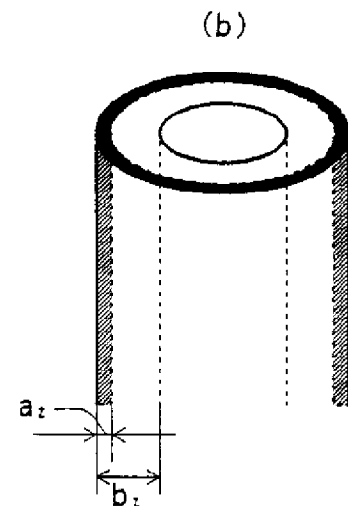
【符号の説明】

- 1 高分子電解質アンモニウム誘導体
- 2 イオン交換樹脂成形品
- 3, 3 a, 3 b 電極
- 4 4 a, 4 b リード線
- 5 電源
- 6 イオン

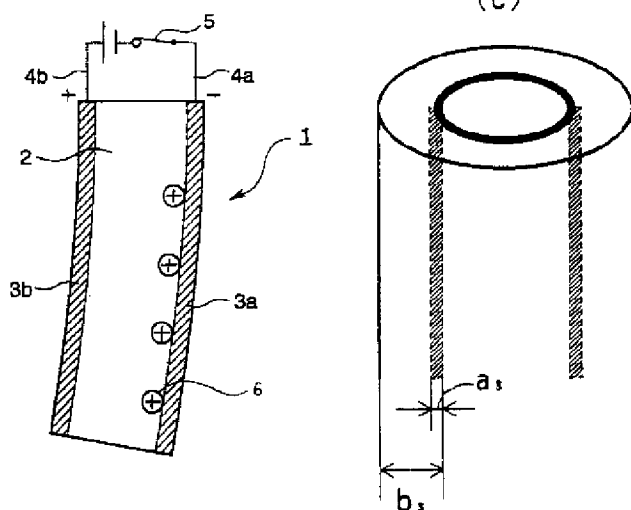
【図 1】



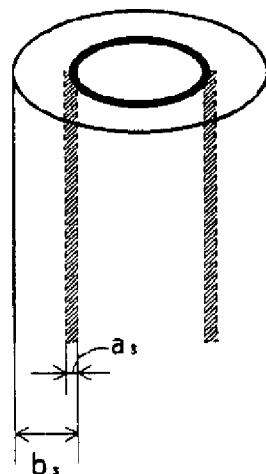
【図 2】



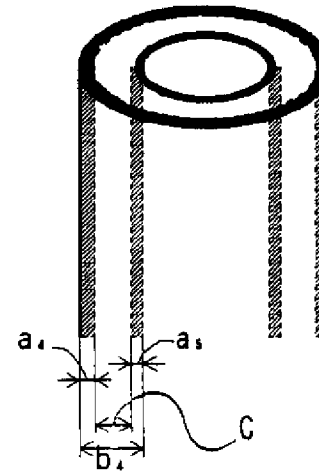
【図 3】



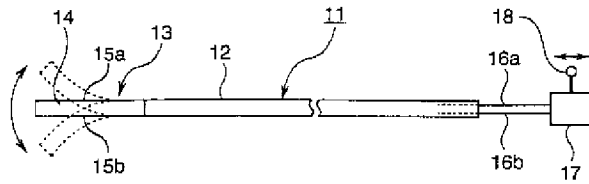
(c)



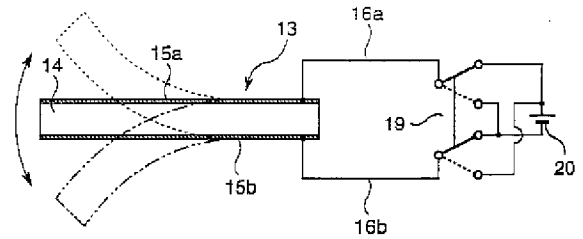
(d)



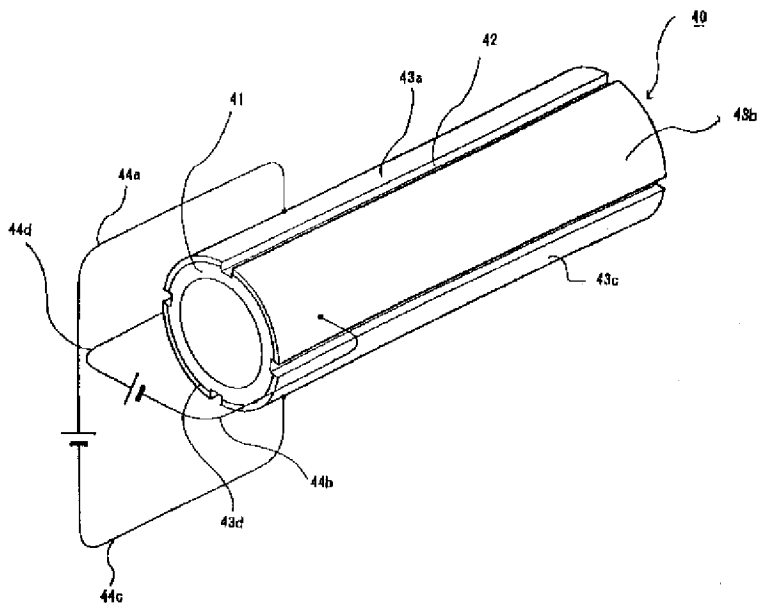
【図4】



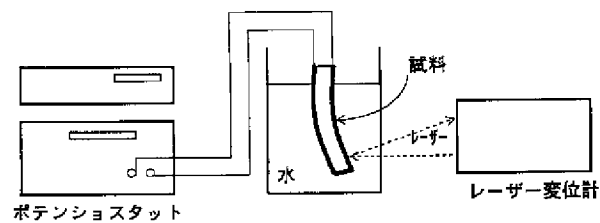
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 安 積 欣 志
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内
(72)発明者 岡 田 達 弘
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 大 西 和 夫
兵庫県尼崎市武庫之荘東1丁目26-10-
304
(72)発明者 瀬 和 信 吾
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口2806-4